„Ueber die Thiocarbaminsäurechloride der drei isomeren Basen: „Dibenzylamin," „p-Tolylbenzylamin," „p-Ditolylamin" und einige Derivate derselben".

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT ZU ROSTOCK

ZUR

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

EINGEREICHT

VON

J. Lewinsohn

Apotheker in Berlin

1891.

Buchdruckerei Alte Jacobstrasse 65.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Einleitung.

Ersetzt man in der theoretischen Kohlensäure:

$$CO\langle^{OH}_{OH}$$

die beiden Hyrdroxylgruppen durch je ein Atom Chlor, so entsteht der Körper:

$$CO\langle^{Cl}_{Cl}$$

Auf analoge Weise leitet sich von der Sulfokohlensäure

$$CS\langle^{OH}_{OH}$$

durch Ersatz der beiden Hydroxylgruppen vermittelst Chlor das sogenannte Thiophosgen oder Thiocarbonylchlorid

$$CS\langle^{Cl}_{Cl}$$

ab.

Als Zwischenprodukte sind hierbei denkbar die monogechlorten Kohlensäuren:

$$CO\,^{Cl}_{OH} \text{ und } CS\,^{Cl}_{OH},$$

welche beide frei nicht bekannt resp. nicht existenzfähig sind.

Hingegen hat man sowohl von dem Körper $CO\,^{Cl}_{OH}$, als auch von $CS\,^{Cl}_{OH}$ Esterderivate dargestellt; dieselben unterscheiden sich jedoch durch ihre Beständigkeit. Die Chlor-

kohlensäureaether sind beständiger als der entsprechende bis jetzt dargestellte: Aethylthiochlorkohlensäureaether

$$CSClOC_2H_5.$$

Derselbe ist von *Peter Klason*[1]) durch Einwirkung von Alkohol auf Thiophosgen nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + C_2H_5OH = C_2H_5OCSCl + HCl$$

dargestellt worden. Bemerkenswerth ist hierbei, dass Alcohol auch in anderer Weise auf Thiophosgen im Gegensatz zu Phosgen einwirken kann und zwar nach folgender Gleichung:

$$CSCl_2 + C_2H_5OH = COS + C_2H_5Cl + HCl.$$

Letztere Reaction geht in höherem Grade vor sich, als die nach der ersten Gleichung ausgedrückte.

Das Thiocarbonylchlorid oder Thiophosgen ist zuerst von *Kolbe*[2]) im Jahre 1843 dargestellt worden und zwar durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff oder durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Schwefelwasserstoff bei Glühhitze. Die Ausbeute indessen ist eine sehr geringe. Erst später gelang es *Rathke*[3]) das Thiophosgen in besserer Ausbeute zu gewinnen und zwar durch Einwirkung von molecularem Silber auf den geschwefelten vollständig chlorirten Methylalcohol. CCl_3SCl nach folgender Gleichung:

$$CCl_3SCl + Ag_2 = CSCl_2 + 2AgCl.$$

Ebenso gelang es *Gustavson*[4]) das Thiophosgen zu gewinnen bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Schwefel bei 130°.

Doch all' diese Methoden waren nicht geeignet, um Thiophosgen in grössseren Mengen darzustellen, und es erklärt sich daraus, dass das Studium des Thiophosgens keine so grosse Geschichte aufzuweisen hat, als die des Phosgens.

[1]) Klason, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. XX. 2376.
[2]) Kolbe, Annalen der Chemie und Pharmacie. 45/43.
[3]) Rathke, Annalen der Chemie und Pharmacie. 167/204.
[4]) Gustavson, Zeitschrift für Chemie. 1871. Seite 418.

Erst seitdem es in neuerer Zeit *Peter Klason*[5]) gelungen ist, eine bequemere Darstellungsweise des Thiophosgens zu ermitteln, finden wir in der Literatur Arbeiten über die Einwirkung des Thiophosgens auf die verschiedensten Substanzen. *Peter Klason* hat das bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entstehende Trichlormethylschwefelchlorid (Perchlormethylmercaptan)

$$CCl_3SCl.$$

ebenso wie *Rathke* als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Thiophosgens gewählt. Er wendet aber zur Reduction nicht molekulares Silber, sondern Zinnchlorür an und erhält so eine gute Ausbeute von Thiophosgen. Er beschreibt dasselbe als eine bei 73,5° siedende rothe Flüssigkeit.

Aus *Klason's* Untersuchungen geht sogleich hervor, warum bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff Thiophosgen nur in geringer Menge auftreten kann; weil sich nämlich Thiophosgen mit Chlor leicht bei gewöhnlicher Temperatur auch ohne Gegenwart von Chlorübertragern zu Trichlormethylschwefelchlorid addirt. Ausserdem wies *Klason* nach, dass *Rathke's* Interpretation:

$$CCl_4 . S + Ag_2 = CSCl_2 + 2\,AgCl$$

nicht ganz richtig sei, dass vielmehr bei der Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff das entstehende Perchlormethylbisulfid $CCl_3S_2CCl_3$ die eigentliche Thiophosgenquelle sei. Letzteres zerfällt nämlich bei der Destillation glatt in Thiophosgen und Trichlormethylschwefelchlorid. Das Thiophosgen ist im Gegensatz zum Phosgen sehr beständig. Während Phosgen schon in der Kälte mit Wasser zu Kohlensäure und Salzssäure zerfällt:

$$COCl_2 + H_2O = 2\,HCl + CO_2,$$

so kann Thiophosgen längere Zeit mit kaltem Wasser in Berührung sein, ohne angegriffen zu werden; erst nach

[5]) Klason, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. Band XX. Seite 2376.

wochenlangem Stehen mit demselben wird es gänzlich zersetzt. Kocht man Thiophosgen mit Wasser, so ist die Zersetzung auch erst nach einigen Stunden vollendet. Als Zersetzungsprodukte treten Salzsäure, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff auf; die Reaction verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$CSCl_2 + 2\,H_2O = 2\,HCl + CO_2 + H_2S.$$

Neutrale Thiokohlensäureester entstehen nicht, wie man erwarten sollte, bei der Einwirkung von $CSCl_2$ auf Natriumalcoholat, wie *Peter Klason* gezeigt hat, sondern der Prozess vollzieht sich statt nach der erwarteten Gleichung:

$$CSCl_2 + 2\,NaOC_2H_5 = CS(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

nach folgender Gleichung:

$$CSCl_2 + 3\,NaOC_2H_5 = CS\begin{matrix}OC_2H_5\\ONa\end{matrix} + (C_2H_5)O + 2\,NaCl.*)$$

Hingegen ist bei der Einwirkung von Natriumthioaethylat C_2H_5SNa auf Thiophosgen der erwartete neutrale Perthiokohlensäureäthylester nach *Peter Klason* leicht zu gewinnen.

Ein bemerkenswerther Unterschied des Thiophosgens von dem gewöhnlichen Phosgen tritt auf bei der Einwirkung von Ammoniak und Salmiak. Während Phosgen mit

---

*) Ich will bemerken, dass im Gegensatz zu diesen Beobachtungen Henry Bergreen, Berichte 21, Seite 337, bei der Einwirkung von Natriumalcoholat auf Thiophosgen, den erwarteten Thiokohlensäureaether nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + NaOC_2H_5 = CS\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} + NaCl$$

als ein unzersetzt siedendes, gelb gefärbtes Oel erhalten hat Das sichere Vorhandensein dieses Körpers wurde nachgewiesen durch seine Einwirkung auf Ammoniak, wobei Xanthogenamid $CS\begin{matrix}NH_2\\OC_2H_5\end{matrix}$ erhalten wurde von dem bekannten Schmelzpunkte von 38°

2 Molec. Ammoniak Harnstoff $CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ bildet, so giebt das Thiophosgen schon gegenüber 1 molec. Ammoniak sehr leicht sämmtliches Chlor ab und geht dabei in Rhodanwasserstoff über

$$CSNH \,.\, NH_3{}^{6}).$$

$$CSCl_2 + 2\,NH_3 = CSNH \,.\, NH_3 + 2\,HCl.$$

Hingegen auf Salmiak scheint, wie derselbe Forscher fand, Thiophosgen garnicht einzuwirken, wenigstens konnte das erwartete Thioharnstoffchlorid: $CS\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix}$ analog der Synthese des gewöhnlichen Harnstoffchlorides[7]) $CO\begin{matrix}Cl\\NH_2\end{matrix}$ nicht erhalten werden.

Bei der Einwirkung von Salmiak auf Thiophosgen trat eine Zersetzung des Thiophosgens in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff ein:

$$2\,CSCl_2 = CS_2 + CCl_4.$$

Da das Thiophosgen auch ohne Salmiak diese Zersetzung in geringer Menge erleidet, so scheint der Salmiak bei dieser Reaction nur katalytisch zu wirken.

Ausserdem untersuchte *Bergreen* das Verhalten des Thiophosgens zu Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, auf Zinkaethyl und auch auf Natriumverbindungen des Acetessigaethers und Malonsäureaethers. Das Benzol reagirt mit Thiophosgen ganz im Sinne der *Friedel* und *Krafft'schen* Reaction nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + 2\,C_6H_6 = CS\,(C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Es entsteht also ein wahres Thiobenzophenon; wenn auch die Analyse dieser Verbindung nicht zu genauen Resultaten führte, so konnte *Bergreen* die ketonartige Natur dieser Verbindung sehr leicht nachweisen in ihrem Verhalten

---

[6]) Bergreen. Ber. der Deutsch. Chem. Gesellschaft. 21 Seite 337.

[7]) Gattermann und Schmidt, Annalen der Chemie und Pharmacie. Band 244 u. 29.

gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Er erhielt bei der Einwirkung von Hydroxylamin das schon bekannte Oxim des Benzophenons nach der Gleichung:

$$CS(C_6H_5)_2 + NH_2OH = C\begin{matrix}=N(OH)\\=(C_6H_5)_2\end{matrix} + H_2S.$$

In analoger Weise entstand mit Phenylhydrazin das schon bekannte Hydrazon des Benzophenons nach der Gleichung:

$$CS(C_6H_5)_2 + NH_2NHC_6H_5 = C\begin{matrix}=(C_6H_5)_2\\=N.NHC_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Reactionen beweisen unzweifelhaft, dass *Henry Bergreen* das wahre Thiobenzophenon unter den Händen hatte.

Henry Bergreen hat dadurch die Angaben von *Arno Behr*[8]) und die Angaben von *Engler*[9]) wiederlegt, welche auf andere Weise Thiobenzophenon erhalten zu haben glaubten.

Ebenso stellte auch *Bergreen* ein Thioketon der aliphatischen Reihe dar, das Thiodiaethylketon: $CS(C_2H_5)_2$ aus Thiophosgen und Zinkaethyl nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + CS(C_2H_5)_2.$$

Wenngleich die Analysen und Reactionen nicht so strikte Beweise für das Vorliegen des Thioacetons lieferten, so glaubt doch *Bergreen* über die Identität des Körpers nicht im Zweifel zu sein.

Bei der Einwirkung von Dinatriumacetessigaether auf Thiophosgen erhielt *Bergreen* den Thiocarbonylacetessigaether

$$CH_3COCNa_2COOC_2H_5 + CSCl_2 =$$
$$CH_3COCCSCOOC_2H_5 + 2NaCl.$$

Analog gewann *Bergreen* aus dem Dinatriummalonsäureaether, die Verbindung

$$CSC\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix},$$

---

[8]) Behr, Berichte der Deutsch. Chem Gesellschaft. B. 5. 970.
[9]) Engler, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft. 21. 923.

welche beim Verseifen mit alcoholischem Kali in die Thiocarbonylmalonsäure überging:

$$CSC\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix},$$

welche durch das Silbersalz analytisch festgestellt wurde.

Ein Polymerisationsprodukt des Thiophosgens hat *Rathke*[10]) entdeckt. Durch eingehende Untersuchung über die Grösse des Molekuls hat *Rathke* ermittelt, dass der Verbindung die doppelte Formel des Thiophosgens zukommt und zwar bezeichnet er sie als einen Ameisensäuremethyläther, in welchem sämmtlicher Sauerstoff durch Schwefel und sämmtlicher Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist. *Rathke* glaubte früher die Ursache dieser Polymerisationsfähigkeit dem Sonnenlichte zuschreiben zu müssen. Neuerdings scheint es jedoch nach *Rathkes* Ansicht fast unzweifelhaft, dass dazu die Anwesenheit einer geringen Menge HCl noth wendig ist, wie sie bei der Aufbewahrung von Thiophosgen in nicht ganz verschlossenen Gefässen durch Einwirkung der Luftfeuchtigkeit sich bildet. Weiss man doch auch jetzt, dass die Polymerisirung des Cyanbromids CN Br durch wenig Bromwasserstoff sehr begünstigt wird.

Die Einwirkung von secundären Aminen auf Thiophosgen ist fast ausschliesslich von *Billeter*[11]) studirt worden. Die bis jetzt zur Untersuchung herangezogenen secundären Amine hatten der Erwartung gemäss zweifach substituirte Thioharnstoffchloride mit Thiophosgen gebildet nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + 2NHR_2 =$$
$$CS\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + NHR_2 . HCl.$$

Eine Ausnahme macht hierbei das Diphenylamin: $NH(C_6H_5)_2$, welches nach den Angaben von *Henry Bergreen*

[10]) Rathke, Berichte der Deutsch. Chem Gesellschaft. Band 21. 2539
[11]) Billeter, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft. 20. 1629. und 21. 129. 102.

kein Harnstoffchlorid zu bilden scheint[12]). Dasselbe setzt sich mit Thiophosgen zu Tetraphenylsulfoharnstoff nach der Gleichung:

$$CSCl_2 + 2NH(C_6H_5)_2 =$$
$$CS\begin{matrix}N(C_6H_5)_2\\N(C_6H_5)_2\end{matrix} + 2HCl \text{ um.}$$

Es ist diese Erscheinung um so auffallender, als gewöhnliches Phosgen sich mit dem Diphenylamin sehr glatt zu Diphenylharnstoffchlorid umsetzt[13]).

$$CO\begin{matrix}Cl\\N\end{matrix}(C_6H_5)_2.$$

Die von *Billeter* dargestellten Thioharnstoffchloride sind folgende:

1. Aethylphenylthioharnstoffchlorid.

gewonnen aus Aethylamin und Thiophosgen.

$$CSClN(C_6H_5)C_2H_5.$$

2. Methylphenylthioharnstoffchlorid.

$$CSClN(C_6H_5)CH_3.$$

3. Propylphenylthioharnstoffchlorid.

$$CSClN(C_6H_5)C_3H_7.$$

Diese Thioharnstoffchloride setzen sich mit secundären Aminen sehr leicht zu tetrasubstituirten Harnstoffen um nach der Gleichung:

$$CSClN(C_6H_5)CH_3 + NHC_6H_5CH_3 = CS\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\NC_6H_5CH_3\end{matrix} + HCl.$$

Gegen primäre Amine zeigen diese Harnstoffchloride verschiedenes Verhalten; entweder bilden sie trisubstituirte Harnstoffe nach der Formel:

$$CSClN(C_6H_5)CH_3 + NH_2C_6H_5 = CS\begin{matrix}NHC_6H_5\\NC_6H_5CH_3\end{matrix} + HCl$$

---

[12]) Bergreen, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft. 21. 373.
[13]) Michler, Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft. 8. 1665.

oder es enstehen fünffach substituirte Biurete[14]) nach der Gleichung:

$$2CSClNC_6H_5CH_3 + NH_2C_6H_5 = NC_6H_5(CSNC_6H_5CH_3)_2 + 2HCl.$$

Diese Biurete können auch gewonnen werden, wenn man den aus einem Molekul prim. Amins und einem Molekul Thiocarbaminchlorid entstandenen trisubstituirten Harnstoff mit einem neuen Molekul Thiocarbaminchlorid erwärmt:

$$CS\begin{matrix}\diagup NC_6H_5CH_3\\ \diagdown NHC_6H_5\end{matrix} + CS\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown N(C_6H_5)CH_3\end{matrix} =$$

$$CS\begin{matrix}\diagup NC_6H_5CH_3\\ \quad\diagdown NC_6H_5\\ CS\diagdown . NC_6H_5CH_3\end{matrix} + HCl.$$

Ausser dieser Formel stellte *Billeter* für diese Biurete noch eine zweite Constitutionsformel auf:

$$C\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\ -NC_6H_5\\ \quad\diagup S\\ CS\ NC_6H_5CH_3\end{matrix}$$

welcher er den Vorzug giebt.

Wenn man nämlich die gewöhnliche Konstitution des Sulfoharnstoffs zu Grunde legt,

$$CS\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

müsste aus dem Trisubstituirten Thioharnstoff

$$CS\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\ NHC_6H_5\end{matrix}$$

und dem Carbaminchlorid

$$CS\begin{matrix}Cl\\ N(C_6H_5)C_2H_5\end{matrix}$$

folgendes Biuret entstehen:

$$CS\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\ \quad\diagdown NC_6H_5\\ CS\_NC_6H_5C_2H_5.\end{matrix}$$

---

[14]) Billeter, Berichte der Deutsch. Chem Gesellschaft. XX. 1629.

Dasselbe müsste identisch sein mit demjenigen Biuret, welches aus dem trisubstituirten Sulfoharnstoff:

$$CS\begin{matrix}NC_6H_5C_2H_5\\NHC_6H_5\end{matrix}$$

und dem Sulfocarbaminchlorid

$$CS\begin{matrix}Cl\\NC_6H_5CH_3\end{matrix}$$

entsteht.

Rathke fand aber, dass die auf diese beiden Methoden hergestellten Biurete verschieden sind. Diese Verschiedenheit lässt sich nur erklären durch die andere Constitutionsformel, welche man gewöhnlich dem Sulfoharnstoff giebt:

$$C\begin{matrix}NH_2\\=NH\\SH\end{matrix}$$

und nach welcher der trisubstituirte Diphenylmethylsulfoharnstoff so aufgebaut erscheint:

$$C\begin{matrix}N(C_6H_5)CH_3\\=NC_6H_5\\SH.\end{matrix}$$

Diese Formel erklärt zur Genüge die beobachteten Isomerieen. Man kann dieses durch folgende Gleichungen ausdrücken:

1. $$C\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\=NC_6H_5\\SH\end{matrix} + CS\begin{matrix}Cl\\N(C_6H_5)C_2H_5\end{matrix} =$$

$$C\begin{matrix}NC_6H_5CH_3\\=NC_6H_5\\S\end{matrix}$$
$$CS - NC_6H_5C_2H_5$$

2. $$C\begin{matrix}NC_6H_5C_2H_5\\=NC_6H_5\\SH.\end{matrix} + CS\begin{matrix}Cl\\N(C_2H_5)CH_3\end{matrix} =$$

$$C\begin{matrix}N(C_6H_5)(C_2H_5)\\=NC_6H_5\\S\end{matrix}$$
$$CS - N(C_6H_5)(C_2H_5)$$

Aus diesen Formeln geht die Verschiedenheit der beiden Biurete ohne Weiteres hervor.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigen die von *Billeter* dargestellten Sulfoharnstoffchloride gegen Alcohol. Während man entweder eine Beständigkeit dieser Chloride gegen Alcohol erwarten müsste oder eine Umsetzung nach folgender Gleichung:

$$CS\begin{cases}Cl\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + H\,OC_2H_5 =$$

$$CS\begin{cases}OC_2H_5\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + HCl.$$

so stellte *Billeter*[15]) fest, dass das Chloratom gegen Hydroxyl ausgetauscht wird:

$$CS\begin{cases}Cl\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + C_2H_5\,OH =$$

$$CS\begin{cases}OH\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + C_2H_5Cl.$$

wobei das gebildete Hydroxyd sofort unter Wasser-Austritt sich in ein Oxyd verwandelt.

$$CS\begin{cases}NC_6H_5CH_3\\O\,H\end{cases} \qquad CS\begin{cases}NC_6H_5CH_3\\O\\C_6H_5CH_3\end{cases} + H_2O$$

$$CS\begin{cases}OH\\C_6H_5CH_3\end{cases} =$$

Ich will an dieser Stelle gleich bemerken, dass es mir nicht gelungen ist, bei den in meiner Abhandlung unten weiter beschriebenen Thiocarbaminchloriden solche Reaction zu beobachten. Mit Natriumaethylat erhielt *Billeter* das erwartete Thiourethan nach folgender Gleichung:

$$CS\begin{cases}Cl\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + NaOC_2H_5 = CS\begin{cases}OC_2H_5\\NC_6H_5CH_3\end{cases} + NaCl.$$

[15]) Billeter, Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. XX. 1629.

Mit Phenol C_6H_5OH entstand glatt Phenylurethan:

$$CS\begin{matrix}Cl\\NC_6H_5CH_3\end{matrix} + C_6H_5OH = CS\begin{matrix}OC_6H_5\\NC_6H_5CH_3\end{matrix} + HCl.$$

Erwähnen möchte ich zuletzt noch, dass mit den Natriumverbindungen des Aethylmercaptans und Phenylmercaptans die erwarteten Perthiourethane gebildet wurden.

$$CS\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + Na\,SC_2H_5 = CS\begin{matrix}SC_2H_5\\NR_2\end{matrix} + NaCl$$

und

$$CS\begin{matrix}Cl\\NR_2\end{matrix} + Na\,SC_6N_5 = CS\begin{matrix}SC_6H_5\\NR_2\end{matrix} + NaCl.$$

In nachfolgender Arbeit habe ich nun die drei isomeren secundären Basen:

Dibenzylamin
p. Benzyltolylamin
p. Ditolylamin

durch Thiophosgen in die entsprechenden Thiocarbaminchloride verwandelt und letztere der Einwirkung auf verschiedene Substanzen unterworfen. Die dabei erhaltenen Ergebnisse habe ich im folgenden Theile meiner Arbeit beschrieben.

Experimenteller Theil.

Darstellung des Dibenzylthiokarbaminchlorids.

Das Ausgangsmaterial, salzsaures Dibenzylamin, lieferte mir die Chem. Fabrik von *Kahlbaum*. Dasselbe wird in kochendem Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge zersetzt, das Dibenzylamin scheidet sich als ölige Flüssigkeit aus, welche unzersetzt destillirbar ist. In der Literatur fehlt bis jetzt der Siedepunkt des reinen Dibenzylamins; eine Bestimmung desselben ergab 301—303° constant uncorrigirt bei gewöhnlichem Luftdrucke. Das Dibenzylamin stellt eine wasserhelle Flüssigkeit vor, welche mit Säuren sehr schwer lösliche Salze liefert, daher führt die Reinigung über das salzsaure Salz hinweg, zu ganz reiner Base.

Auf das Dibenzylamin versuchte ich nun Thiophosgen einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke löste ich 50,0 Dibenzylamin in 250,0 Benzol, fügte dieser Lösung allmählig 20,0 Thiophosgen hinzu. Unter Zischen und sehr starker Wärmeentwickelung trat, unter heftiger Reaktion, die sofortige Ausscheidung eines weislich gelben Körpers in so heftiger Weise ein, dass die ganze Masse fest wurde. Nachdem die ganze Mischung erkaltet war, fügte ich Benzol hinzu und liess einen Tag stehen. Am nächsten Tage sog ich die Flüssigkeit von dem festen Körper ab, wusch den festen Rückstand mit Benzol aus Die abgesogene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft, und ein fester Körper erhalten. Der erwähnte Körper wurde umkrystallisirt und

einer Elementaranalyse unterworfen. Die Analyse stimmte auf den Tetrabenzylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{cases}N(CH_2C_6H_5)_2\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{cases}$$

Analyse.

Schmelzpunkt 143°

Ang. Substanz = 0,1756

CO_2 = 0,5089

H_2O = 0,1014

Berechnet	**Gefunden**
C = 79,8 %	C = 78,9 %
H = 6,4 %	H = 6,4 %

Den Körper habe ich weiter unten näher beschrieben. Es war also die Reaktion zu weit gegangen. Jedenfalls hatte sich das gebildete Sulfoharnstoffchlorid mit noch unzersetzter Base gleich weiter umgesetzt zu dem besagten Thioharnstoff:

1. $$CSCl_2 + 2\,NH(CH_2C_6H_5)_2 = CS\begin{cases}Cl\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{cases} + (CH_2C_6H_5)_2NHHCl$$

2. $$CS\begin{cases}Cl\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{cases} + NH(CH_2C_6H_5)_2 = CS\begin{cases}N(CH_2C_6H_5)_2\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{cases} + HCl$$

Ich wiederholte daher den Versuch unter anderen Bedingungen. Ich löste 50,0 Dibenzylamin in 250,0 Benzol ferner 22,0 Thiophosgen in 200,0 Benzol, brachte die Dibenzylaminlösung in eine Kältemischung und fügte dann die Thiophosgenlösung hinzu.

Die Mischung erwärmte sich, doch ging die Reaction nicht mehr so heftig vor sich, das Zischen war garnicht zu bemerken. Die Ausscheidung des weisslich gelben Körpers war in gleicher Weise vor sich gegangen, doch war der

Körper resp. das darüber stehende Benzol dunkler gefärbt. Ich liess in der Kältemischung abkühlen und sog dann die Flüssigkeit von dem festen Körper ab. Ich verdampfte das Benzol und erhielt als Rückstand eine gelbe, ölige, schwer fliessende Masse, welche zuerst an der Luft nicht ganz erstarrte, wohl aber im Vacuumexsiccator; diese feste Masse war stark chlorhaltig, löste sich in Alkohol und Aether schwer, schlecht in Ligroin, leicht in Benzol.

Weder aus Alkohol noch aus Aether und Benzol erhielt ich gute Crystalle; ich setzte daher zu der Lösung der Masse in Benzol Ligroin hinzu; (annähernd die gleiche Menge wie Benzol) sofort fiel der Körper crystallinisch aus. Die Crystalle waren lanzettlich und hatten einen Schmelzpunkt von 46—47°, welcher beim nochmaligen Crystallisiren constant blieb. Ich erhielt auch aus Ligroin Crystalle, wenn ich den Körper mit heissem Ligroin kochte und heiss filtrirte. Nach dem Verdunsten des Ligroins schied sich der Körper in öligen Tropfen ab, diese öligen Tropfen erstarrten jedoch im Vacuumexsiccator crystallinisch.

Die Analyse des Körpers ergab nachfolgendes Resultat.

0,2535 gr. gaben 0,6065 CO_2 und 0,1237 H_2O.

0,2525 gr. gaben 0,2037 $BaSO_4$ d. h. S = 0,027974

Berechnet für

$$CS\begin{cases}Cl\\N\begin{cases}CH_2C_6H_5\\CH_2C_6H_5\end{cases}\end{cases} = C_{15}H_{14}NSCl$$

Gefunden	**Berechnet**
C = 65,2%	C = 65,3%
H = 5,3%	H = 5,03%
S = 11,07%	S = 11,6%.

Darstellung des Benzylparatolylsulfocarbaminsäurechlorids.

$$CS\begin{matrix}Cl\\ N\end{matrix}\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\ C_6H_4CH_3\ p.\end{matrix}$$

Das Benzylparatolylamin, welches ich als Ausgangsmaterial gebrauchte, ist bis jetzt noch nicht in der Literatur zu finden; ich stellte es selbst auf folgende Weise dar.

Ein Aequivalent Benzylchlorid wird mit etwas mehr als zwei Aequiv. Paratoluidin in Einschlussröhren zwei Stunden auf 180° erhitzt; die Reaktionsmasse habe ich in heissem Wasser gekocht, wobei das salzsaure Toluidin in Lösung ging. Auf dem Wasser schwamm eine chlorfreie ölige Flüssigkeit, aus welcher ich nach vielen vergeblichen Versuchen endlich die genannte Base über das oxalsaure Salz hinweg rein gewinnen konnte. Es wurde die ölige Flüssigkeit in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Oxalsäure versetzt. Am nächsten Tage waren Crystalle ausgefallen, welche ich abfiltrirte, mit kochendem Alkohol wusch und mit NaOH zersetzte. Ich zog mit Aether aus, und nach Verdampfen des Aethers blieb eine gelbbraun gefärbte Flüssigkeit zurück, welche wie ich bemerkte nach $^1/_4$ Jahre (beim Stehen in einer Flasche) Crystalle absetzte.

Eine Stickstoffbestimmung gab für die gesuchte Base richtige Resultate.

Analyse.

Ang. Substanz 0,1770

N = 12,2 ccm.
B = 754,5
T = 20,5°

Gefunden	Berechnet
N = 7,8%	N = 7,1

Die Flüssigkeit lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Mit der Wasserluftpumpe, im Siedekolben, in Verbindung gebracht, destillirt sie (im luftverdünnten Raume) zum grössten Theile unzersetzt über. Sie ist dunkelgelb gefärbt,

wird jedoch an der Luft allmählich wieder braun. Die Base wirkt auf Thiophosgen folgendermassen ein:

Zu 50,0 Benzylparatolylamin, welches ich in 250,0 Benzol löste, fügte ich 22,0 Thiophosgen in 150,0 Benzol gelöst. Es trat nur geringe Erwärmung ein; nach mehrtägigem Stehen begann eine Ausscheidung von Crystallen, doch nur in ganz geringen Mengen. (Bei Anwendung von concentrirten Lösungen von Benzylparatolylamin Benzol ging eine schnellere Reaction vor sich). Ich filtrirte nach achttägigem Stehenlassen der Lösung von den Crystallen ab und dampfte die Lösung ein. Nach dem Entfernen des Benzols auf dem Wasserbade erhielt ich eine ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit, gemischt mit einem festen Körper. Nach dem Stehenlassen der Masse im Vacunmexsiccator wurde die Masse fest. Der Körper war in Benzol löslich, crystallisirte jedoch nicht daraus, auch beim Versetzen der Benzollösung mit Ligroin nicht. Hingegen wenn ich die ganze Masse mit heissem Ligroin auf dem Wasserbade am Rückflusskühler längere Zeit kochte, ging ein Theil des Körpers in Lösung. In dieser Lösung befand sich das gesuchte Carbaminsäurechlorid. Dasselbe fällt beim langsamen Erkalten der Ligroinslösung in gelblich weissen bis 1 ctm. langen schönen Prismen aus. Schmelzpunkt 85—87° Der in Ligroin nicht lösliche Theil war gelbbraun und in Wasser löslich, jedenfalls war dies das salzsaure Salz der angewandten Base. Die Ausbeute war sehr befriedigend. Ich machte von dem Körper eine Schwefel- und eine Kohlenwasserstoffbestimmung.

Analyse.

A. Schwefelbestimmung.

0,3787 gr. gaben 0,3062 $BaSO_4$ d. h. $S = 0{,}04205 = 11{,}1\ \%$ S.

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz 0,2259

$CO_2 = 0{,}5408$

$H_2O = 0{,}1075$

Gefunden	Berechnet
C = 65,2 %	C = 65,3 %
H = 5,2 %	H = 5,08 %
S = 11,1 %	S = 11,6 %

Darstellung des p-Ditolylthiocarbaminsäurechlorids.

$$CS\langle^{Cl}_{N(C_6H_4CH_3)_2\,p}$$

Ich bemerke, dass das Ditolylamin von allen drei angewandten isomeren Basen am trägsten reagirte.

50,0 Ditolylamin brachte ich mit 22,0 Thiophosgen (beides in Benzollösung) zusammen; ich bemerkte dabei selbst nach achttägigem Stehen keine Reaction, weder Erwärmung noch Ausscheidung. Eine Reaction fand aber statt bei Anwendung der doppelten Menge von Thiophosgen also von gleichen Molekülen Thiophosgen und Base.

50,0 Ditolylamin p. löste ich in Benzol und fügte 40,0 Thiophosgen in Benzol gelöst hinzu. Erst nach mehrtägigem Stehen machten sich warzenförmige Crystalle bemerkbar, welche sich mit jedem Tage vermehrten. Nach 14 Tagen filtrirte ich von den Crystallen ab und verdampfte das Benzol auf dem Wasserbade. Beim Verdampfen schieden sich noch mehr Crystalle ab, welche das salzsaure Salz des Ditolylamins vorstellen. Es verläuft also die Reaction anders, wie mit dem homologen Diphenylamin[16]),

Henry Bergreen erhielt bei der Einwirkung von Diphenylamin auf Thiophosgen in aetherischer Lösung nicht das gewünschte Sulfoharnstoffchlorid, sondern den Thetraphenylthioharnstoff. Ich konnte in dem Reactionsprodukt bei Einwirkung von Thiophosgen auf Ditolylamin hingegen den Tetratolylsulfoharnstoff gar nicht auffinden. Der Rückstand der Ligroinlösung des Ditolylcarbaminsäurechlorids be-

[16]) Bergreen. Berichte der Deutsch. Chem. Gesellschaft 21 Seite 337.

stand nach meiner Beobachtung nur aus salzsaurem Salz. Ausserdem blieb eine dicke ölige Flüssigkeit zurück, welche plötzlich fest wurde; dieselbe pulverisirte ich und zog sie mit Ligroin aus.

Es krystallisirte das gewünschte Thiochlorid aus und zeigte den constanten Schmelzpunkt von 128 — 131°.

Analyse.

Schwefelbestimmung.

0,2365 gr. gaben 0,1902 $BaSO_4$ d. h. S = 0,02610 = 11,03 %

Kohlenwasserstoffbestimmung.

Angewandte Substanz 0,2220

CO_2 = 0,5277

H_2O = 0,1129

Gefunden	**Berechnet**
C = 64,8 %	C = 65,3 %
H = 5,6 %	H = 5,08 %
S = 11,03 %	S = 11,60 %

Einwirkung von Ammoniak auf die 3 isomeren Thioharnstoffchloride.

Diese Versuche unternahm ich zu dem Zwecke, um festzustellen, ob das Ammoniak ähnlich dem Anilin wirkt.

Billeter [17]) erhielt nämlich bei der Einwirkung von Anilin auf das Phenylmethylharnstoffchlorid sowohl zuerst den Diphenylmethylharnstoff (siehe Seite 12 dieser Arbeit) und zu gleicher Zeit auch ein pentasubstituirtes Biuret. Man kann sich diese Körper dadurch entstanden denken, dass im Anilin entweder ein oder auch zwei Wasserstoffatome der NH_2 Gruppe durch den Rest: $CSNC_6H_5CH_3$ des Phenylmethylharnstoffchlorids ersetzt sind:

[17]) Billeter, Berichte d. Deutschen Chem. Gesellschaft 21 pag 102.

1. $C_6H_5N\begin{cases}H\\CS_5NC_6H_5CH_3\end{cases}$

2. $C_6H_5N\begin{cases}CSNC_6H_5CH_3\\CSNC_6H_5CH_3.\end{cases}$

Es war nun möglich, dass sich im Ammoniak auch der Reihe nach alle drei H-Atome durch den Sulfoharnstoffrest ersetzen liessen.

Ich hätte dann mit Dibenzylthioharnstoffchlorid folgende Verbindungen erhalten müssen:

1. $NH_2CSN(CH_2C_6H_5)_2$

2. $NH\begin{cases}CSN(CH_2C_6H_5)_2\\CSN(CH_2C_6H_5)_2\end{cases}$

3. $N\begin{cases}CSN(CH_2C_6H_5)_2\\CSN(CH_2C_6H_5)_2\\CSN(CH_2C_6H_5)_2\end{cases}$

Ich schicke gleich voraus, dass ich die Reaction nur nach Formel 1) beobachtet habe.

Einwirkung von Ammoniak auf Dibenzylthioharnstoffchlorid.

Wenn man das Harnstoffchlorid in Benzol oder Aether löst und in die Lösung Ammoniak einleitet, so erfolgt weder in der Kälte nach längerem Stehen, noch beim Erhitzen auf dem Wasserbade eine vollständige Umsetzung; aus dem Reactionsprodukte konnte ich nie reine Körper gewinnen; sie waren immer chlorhaltig, also durch unzersetztes Sulfoharnstoffchlorid noch verunreinigt. Selbst als ich das Dibenzylthioharnstoffchlorid mit einer von Ammoniak gesättigten Benzollösung auf 100° mehrere Stunden im Einschlussrohr erhitzte, erhielt ich kein reines Reactionsprodukt. Ich fand schliesslich, dass sich eine vollständige Umsetzung vollzieht, wenn ich alcoholisches Ammoniak in etwa der doppelten Menge wie berechnet mit einer Lösung von Dibenzylthioharnstoffchlorid in viel Aether 24 Stunden lang, in der Kälte stehen liess. Es tritt eine Ausscheidung von Salmiak ein, und das eingedampfte Filtrat enthält neben etwas noch nachträglich

ausgeschiedenem Salmiak ein festes Produkt, welches durch ein wenig anhaftendes Oel schmierig aussieht. Das Produkt wurde mit kaltem Aether gewaschen, und der feste Rückstand in wenig Alcohol gelöst; ich erhielt beim Verdunsten des Alcohols einen Körper, der körnig crystallinisch und gelb gefärbt war; derselbe löste sich beim öfteren Umcrystallisiren schwieriger wie früher in Alcohol. Er crystallisirte daraus in prachtvoll glänzenden Nadeln deren constanter Schmelzpunkt bei 121—123° war. Wie die Analyse ergab, ist der vorliegende Körper der einfache unsymmetrische Dibenzylsulfoharnstoff:

$$CS\begin{matrix}\diagup NH_2 \\ \diagdown N(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2008
$CO_2 = 0{,}5155$
$H_2O = 0{,}1080$

Gefunden	Berechnet
C = 69,9 %	C = 70,3
H = 5,9 %	C = 6,2

Es ist bei dieser Reaction auffällig, dass der Alcohol im acohol. Ammoniak nicht zersetzend auf das Sulfoharnstoffchlorid gewirkt hat, wie es *Billeter* beobachtet hatte.

$$2\,CS\begin{matrix}\diagup Cl \\ \diagdown N(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix} + 2C_2H_5OH =$$
$$CS\begin{matrix}\diagup N(CH_2C_6H_5)_2 \\ \diagdown O \\ \diagdown CSN(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix} + 2\,C_2H_5Cl + H_2O$$

Einwirkung von Ammmoniak auf Benzylparatolythioharnstoffchlorid.

Auf Benzylparatolythioharnstoffchlorid wirkte Ammoniak auch nur in alcoholischer Lösung ein. Ich verfuhr wie folgt.:

5,0 Sulfoharnstoffchlorid gelöst in 100,0 Aether wurden mit circa 15—20 ccm. einer gesättigten alcoh. Ammoniaklösung versetzt. Nach 24 Stunden wurde der ausgeschiedene Salmiak abfiltrirt, das Filtrat eingedampft und der Rückstand mit wenig kaltem Aether gewaschen, es zeigte sich sofort ein festes gelblich weisses Gemisch, welches an kalten Alcohol den weissen Körper abgab Der zurückgebliebene gelbe Körper löste sich schwer in kochendem Alcohol und crystallirte daraus in prachtvollen prismatischen, feurig gelb gefärbten Nadeln, welche constant bei 165° schmolzen. Die Analyse zeigte, dass der Benzylparatolylthioharnstoff vorlag.

$$CS\begin{cases} NH_2 \\ N\begin{cases} CH_2C_6H_5 \\ C_6H_4CH_3 \end{cases} \end{cases}$$

Analyse

Angewandte Substanz 0,1718

$CO_2 = 0{,}4386$

$H_2O = 0{,}0922$

Gefunden	**Berechnet**
C = 69,6 %	C = 70,3 %
H = 5,9 %	H = 6,2 %

Der in kaltem Alcohol gelöste weisse Körper liess sich, nachdem der Alcohol verdunstet, aus wenig Alcohol umcrystallisiren.

Er hatte einen Schmelzpunkt von 153—55°.

Meine Erwartungen, dass der vorliegende Körper ein Biuret sei, bestätigte sich nicht, wie die Analyse zeigt:

Angewandte Substanz 0,1213

$CO_2 = 0{,}3132$

$H_2O = 0{,}0788$

Gefunden	**Berechnet**
C = 70,4 %	C = 72,8 %
H = 7,2 %	H = 5,4 %

Der Tetrasubstituirte Dibenzylparaditolylthioharnstoff lag auch nicht vor, denn derselbe verlangt C = 79,8 H = 6,4 Da ich den Körper nur in ganz geringer Ausbeute erhielt, so liess ich die Constutition des Körpers unentschieden; die erhaltenen Zahlen liegen allerdings so nahe an den unsymetrischen Benzylparatolylthioharnstoff, dass man ihn vielleicht für eine tautomere Form des letzteren halten könnte.

Einwirkung von Ammoniak auf p-Ditolylthioharnstoffchlorid.

Auf 5,0 p Ditolylthioharnstoffchlorid, welches ich in Benzol gelöst hatte, leitete ich eine zeitlang trocknes Ammoniakgas ein, brachte die Lösung in ein Einschlussrohr und erhitzte auf 130° 2½ Stunde lang. Ich nahm eine Abscheidung von Salmiak wahr und dampfte die ganze Mischung auf dem Wasserbade zur Trockne ab. Den trocknen Rückstand nahm ich mit Wasser auf und filtrirte; in Lösung ging der Salmiak und auf dem Filter blieb ein gelber Körper. Ich löste denselben in Alkohol und crystallisirte den Körper daraus; der Schmelzpunkt desselben war bei 179—181°. Ich versuchte diesen Körper auch wie die beiden vorhergehenden darzustellen; dies gelang mir zwar auch, doch kam die Ausscheidung des Salmiaks erst nach einigen Tagen Die Reaction begann erst nach ungefähr 18 Stunden. Der auf diese Art gewonnene Sulfoharnstoff hatte denselben Schmelzpunkt von 179 – 181°

$$CS\begin{matrix} NH_2 \\ N(C_6H_4CH_3)_2 \end{matrix}$$

Analyse.

Angewandte Substanz. 0,2125

$CO_2 = 0,5460$

$H_2O = 0,1250$

Gefunden	**Berechnet**
C = 70,07%	C = 70,3%
H = 6,4%	H = 6,2%

Einwirkung von Anilin auf die drei isomeren Thioharnstoffchoride.

Was mir bei der Einwirkung von Ammoniak nicht gelungen, nämlich die Auffindung eines biuretartigen Körpers, gelang mir bei der Einwirkung von Anilin auf die Thioharnstoffchloride.

A. Phenyldibenzylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH\,C_6\,H_5 \\ N\,(CH_2\,C_6\,H_5)_2 \end{cases}$$

Derselbe entsteht nach der Gleichung.

$$CS\begin{cases} Cl \\ N\,(CH_2\,C_6\,H_5)_2 \end{cases} + 2NH_2C_6H_5 =$$

$$CS\begin{cases} NH\,C_6\,H_5 \\ N\,(CH_2\,C_6\,H_5)_2 \end{cases} + C_6H_5NH_2HCl$$

5,0 Dibenzylthiocarbaminsäurechlorid wurden in 100,0 Aether gelöst und mit 4,0 einer ätherischen Anilinlösung versetzt. Die Mischung lässt man so lange in offner Schale stehen, bis der ganze Aether verdunstet ist. Verdampfen des Aethers durch Wärme muss vermieden werden. Zur Entfernung unangegriffenen Chlorides wurde der Rückstand mit Ligroin ausgezogen und darauf mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, um das Anilin zu beseitigen. Dann wurde nach dem Trocknen der Körper in Benzol gelöst; aus Benzollösung scheiden sich keine Crystalle aus, erst beim Zusatz von Ligroin erhielt ich weisse seidenglänzende Nadeln, welche noch einmal auf dieselbe Weise umcrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 143—144°.

Analyse.

Angew. Substanz 0,2431

N = 12 ccm

T = 14,4°C

B = 757 mm

Gefunden.	**Berechnet.**
N = 8,06%	N = 8,43%

B. Tetrabenzylphenylbiuret.

$$C\begin{matrix}-N(CH_2C_6H_5)_2\\ =S\\ \diagup NC_6H_5\end{matrix}$$
$$CS—N(C_2C_6H_5)_2$$

oder

$$C\begin{matrix}-N(CH_2C_6H_5)_2\\ =NC_6H_5\\ \diagup S\end{matrix}$$
$$CS—N(CH_2C_6H_5)_2$$

Der Körper bildet sich in sehr guter Ausbeute, wenn man die in voriger Seite erwähnte ätherische Lösung von Dibenzylthioharnstoffchlorid mit Anilin auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft. Der Rückstand wird nach dem Beseitigen des salzsauren Salzes, durch Wasser in heissem Alkohol gelöst, was jedoch sehr schwer geschieht. Beim Erkalten krystallisiren sternförmige Nadeln von gelber Farbe, dieselben sind nicht in Benzol, Ligroin und Aether, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Eisessig löslich.

Schmelzpunkt des Körpers bei 193—96°

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2431
N = 15 ccm.
T = 16,2° Cels.
B = 767 mm.

Gefunden	Berechnet
N = 7,28 %	N = 7,3 %

C. Benzylparatolylthioharnstoff

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ N\diagdown CH_2C_6H_5\\ \diagdown C_6H_4CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung des Körpers verfuhr ich ebenso, wie bei dem analogen Dibenzylthioharnstoff. Hauptsache ist nur, dass die ätherischen Lösungen nicht in der Wärme verdampft werden. Der Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt, aus welchem er gut herausfällt. Schmelzpunkt 112—114°

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2332

$CO_2 = 0{,}6462$

$H_2O = 0{,}1262$

Gefunden	Berechnet
C = 75,4 %	C = 75,9
H = 6,07 %	H = 6,02

Das entsprechende Biuret lässt sich ohne Zweifel gewinnen, wenn man in der Hitze operirt; so habe ich beim Eindampfen der ätherischen Lösungen gelb gefärbte Körper wahrgenommen, die ich jedoch nicht weiter untersuchte.

D. Ditolylphenylthioharnstoff.

Bei dem Ditolylthioharnstoffchlorid wirkte das Anilin nicht so schnell ein, ich musste geringe Wärme anwenden. Zu dem Versuch nahm ich 5,0 Thioharnstoffchlorid und 4,0 Anilin; die Reaction war nach ungefähr 12 Stunden vollendet, ich operirte nun weiter in gleicher Weise wie bei dem vorher beschriebenen Dibenzylthioharnstoff und erhielt aus Alkohol einen Körper der bei 153—155° schmolz und nach der Analyse der Formel:

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5 \\ \diagdown N(C_6H_4CH_3)_2\end{matrix}$$

entsprach.

Analyse.

Angewandte Substanz: 0,1924

$CO_2 = 0{,}5337$

$H_2O = 0{,}1114$

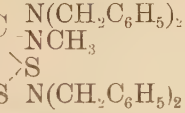
Gefunden	Berechnet
C = 75,65	C = 75 9
H = 6,4	H = 6,02

Einwirkung von Methylamin auf die drei isomeren Thioharnstoffchloride.

Im Gegensatz zu Ammoniak hat Methylamin mit den Sulfoharnstoffchloriden unerwarteter Weise keine Sulfoharnstoffe gebildet, sondern nur Biruete. Selbst wenn ich jede Wärme vermied und aetherische Lösungen der Sulfoharnstoffchloride mit alkoholischer Methylaminlösung in der Kälte im verschlossenen Kolben stehen liess und dann den Aether verdunstete, hatten sich auch nur Biurete gebildet.

Es zeigt sich bei diesen Reactionen im Vergleich zum Ammoniak die starke basische Eigenschaft des Methylamins, während ich im Ammoniak nur 1 H durch Sulfoharnstoffchloridreste ersetzen konnte, so sind im Methylamin die beiden noch unbesetzten H so beweglich, dass es mir nicht gelang, die einfach ersetzten H-Verbindungen, nämlich die Sulfoharnstoffe zu erhalten.

Tetrabenzylmethylbiuret.



5,0 Dibenzylsulfoharnstoffchlorid löste ich in 100,0 Aether und fügte eine 2 Molekulen entsprechende wässrige 33% enthaltende Methylaminlösung mit Alkohol versetzt, hinzu. Die Lösung blieb zuerst klar, nach Verlauf von 12 Stunden schied sich weisses salzsaures Methylamin ab und nach 24 Stunden liess ich den Aether in einer Schaale freiwillig verdunsten. Das trockne, gelbweisse Reactionsprodukt wurde durch Hinzufügung von kaltem Wasser, vom salzsauren Methylamin befreit und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper krystallisirte in länglich zugespitzten Nadeln und hatte einen Schmelzpunkt von 131—33°. Die Analyse stimmt auf das Biuret.

Analyse.

Angewandte Subst. 0,1650

$CO_2 = 0{,}4463$

$H_2O = 0{,}0910$

Gefunden	Berechnet
C = 73,1%	C = 73,1%
H = 6,1%	H = 6,09%

Es war mir nicht gelungen, in den Rückstand noch einen anderen Körper, den gewünschsten Thioharnstoff

$$CS\begin{matrix}\diagup NHCH_3\\ \diagdown N(CH.C_6H_5)_2\end{matrix}$$

zu finden, welcher 71,1% C und 6,6% H enthalten würde.

Ich bemerke, dass die Reaction denselben Verlauf nahm, wenn ich den Aether statt freiwillig verdunsten zu lassen, auf dem Wasserbade vertrieb.

Ditolyldibenzylmethylbiuret

$$\begin{matrix} & N\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5\\ \diagdown C_6H_4CH_3\end{matrix}\\ C & NCH_3\\ & \diagdown S \\ CS\diagdown & N\begin{matrix}\diagup CH_2C_6H_5\\ \diagdown C_6H_4CH_3.\end{matrix}\end{matrix}$$

Die gleichen Mengen der Reactionsprodukte, wie bei dem vorigen Körper, wandte ich auch wieder an und unter gleichen Bedingungen; ich erhielt ein röthlich weisses Reactionsprodukt, welches ich in Alkohol löste und aus welchem ein röthlich gelber Körper krystallisirte, der einen Schmelzpunkt von 100—104° zeigte. Der Körper krystallisirt in büschelförmigen Nadeln.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2221

$CO_2 = 0{,}5987$

$H_2O = 0{,}1273$

Gefunden	Berechnet
C = 73,4 %	C = 73,1 %
H = 6,3 %	H = 6,09 %

Den gewünschten Thioharnstoff fand ich auch hierbei nicht.

Tetratolylmethylbiruet.

$$C\begin{cases} N(C_6H_4CH_3)_2 \\ NCH_3 \\ >S \\ CS-N(C_6H_4CH_3)_2 \end{cases}$$

Dieser Körper bildete sich in analoger Weise, bei Anwendung von Ditolylthioharnstoffchlorid und Methylamin in alcoholischer Lösung. Ich erhielt weisslich seidenglänzende Nadeln, welche einen Schmelzpunkt von 155—157° zeigten.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2200

$CO_2 = 0{,}5870$

$H_2O = 0{,}1240$

Gefunden	Berechnet
C = 72,7	C = 73,1
H = 6,2	H = 6,09

Den eigentlich erwarteten Thioharnstoff fand ich nicht.

Einwirkung von Benzylamin auf die 3 insomeren Thioharnstoffchloride.

Benzylamin wirkt auf die drei isomeren Thioharnstoffchloride theilweise noch heftiger als Anilin ein; doch ist zu bemerken, dass ich biuretartige Verbindungen, selbst bei längerer Wasserbadhitze, nicht erhalten habe. Es entstanden immer nur die entsprechenden trisubstituirten Thioharnstoffe.

Tribenzylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NHCH_2C_6H_5 \\ N(CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$$

derselbe bildet sich nach der Gleichung:

$$CSClN(CH_2C_6H_5)_2 + 2\,NH_2CH_2C_6H_5 = CS\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Beim Vermischen von 5,0 Dibenzylthioharnstoffchlorid mit der doppelten aequivalenten Menge Benzylamin, beides in aetherischer Lösung, entstand sofort ein weisser Niederschlag; ich liess das Gemisch einige Stunden lang stehen und dampfte alsdann auf dem Wasserbade den Aether ab. Nachdem das salzsaure Benzylamin durch Wasser beseitigt war, digerirte ich den unlöslichen Rückstand mit Ligroin, solange das Ligroin noch gelb gefärbt wurde. Die rückständige schmierige Masse wurde im Vacuumexsiccator fest und war chlorfrei. Der Körper war in Benzol löslich und crystallisirte nur schwer, trotz häufigerem Umkrystallisiren, in braunen Nadeln aus. Dieselben wurden in Alkohol gelöst und fielen daraus weiss aus.

Schmelzpunkt 112—114°.

Der Harnstoff ist leicht löslich in Benzol, Alcohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Aether.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,1995

$CO_2 = 0{,}5545$

$H_2O = 0{,}1167$

Gefunden	**Berechnet**
C = 75,8	C = 76,3
H = 6,5	H = 6,3

Dibenzylparatolyltioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\C_6H_4CH_3\,p\end{matrix}\end{matrix}$$

Der Körper wurde auf analoge Weise dargestellt wie der Vorige. Zu bemerken ist nur, das die Reaction unter grosser Wärmeentwicklung verlief und dass die erhaltene Verbindung nach den üblichen Reinigungsmethoden erst nach 5 maligem Umcrystallisiren aus Alcohol einen constanten Schmelzpunkt von 105 — 108° zeigt. Der Körper ist in

Alcohol etwas leichter löslich als der vorige; im Uebrigen verhält er sich unlöslich zu Ligorin und Aether, ist löslich in Benzol und Alcohol. Der Körper entsteht nach nachfolgender Gleichung:

$$CSClN\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\C_6H_4CH_3\end{matrix} + 2\,NH_2CH_2C_6H_5$$

$$= SC\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\N\\C_6H_4CH_3\end{matrix}\begin{matrix}\\CH_2C_6H_5\\\end{matrix} + NH_2CH_2C_6H_5HCl.$$

Analyse.

Angewandte Substanz 0,29925

$CO_2 = 0{,}83675$

$H_2O = 0{,}1701$

Gefunden	Berechnet
C = 76,2 %	C = 76,3 %
H = 6,3 %	H = 6,3 %

Benzylditolylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NHCH_2C_6H_5\\(C_6H_4CH_3)_2\ \begin{matrix}p\\p\end{matrix}\end{matrix}$$

Diese Reaction ging erst bei Wärmeanwendung vor sich; doch war diese Reaction schon nach mehreren Stunden beendet. Ich erhielt eine schmierige Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen einen chlorfreien festen braunen Körper hinterliess. Zur Reaction wandte ich wieder 5,0 Thioharnstoffchlorid und 4,0 Benzylamin an. Der Harnstoff crystallisirte aus Alcohol, der Schmelzpunkt des Körpers war bei 141 — 45°.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,1928

$CO_2 = 0{,}5373$

$H_2O = 0{,}1154$

Gefunden	Berechnet
C = 76 %	C = 76,3 %
H = 6,6 %	H = 6,3 %

Einwirkung von *o*- und *p*-Toluidin auf die drei isomeren Thioharnstoffchloride.

Biuretartige Verbindungen habe ich bei der Einwirkung von *o*- und *p*-Toluidin nicht finden können, hingegen lassen sich die erwarteten Thioharnstoffe, mit Ausnahme des Paratolyldibenzylthioharnstoffs nach folgenden Methoden gewinnen:

Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dibenzylthiocarbaminsäurechlorid. Dibenzyl *p*-Tolylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NHC_6H_4CH_3 \\ N(CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$$

Aetherische Lösungen von einem Molekul Dibenzylthioharnstoffchlorid 5,0 mit 2 Molekulen *p*-Toluidin 4,0 verhalten sich zusammengemischt anscheinend ohne Reaction. Nach einigen Tagen bildete sich eine breiartige Mischung, welche auf dem Wasserbade vom Aether befreit wurde. Nach Entfernung des salzsauren Toluidins mit kochendem Wasser, bleibt ein chlorfreier Körper zurück, den ich selbst durch öfteres Umcrystallisiren auf keinen constanten Schmelzpunkt bringen konnte: er hatte seinen Schmelzpunkt bei 150 — 170°. Wie die Analysen zeigen, liegt auch kein einheitlicher Körper vor. Dieselben deuten auf eine Mischung von dem gesuchten Thioharnstoff:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_4CH_3\ p \\ N(CH_2C_6H_5)_2 \end{cases}$$

und dem Ditolylthioharnstoff:

$$CS\begin{cases} NHC_6H_4CH_3 \\ NHC_6H_4CH_3 \end{cases}$$

Ich erhielt folgende Zahlen

1. Stickstoffbestimmung
   Ang. Subst = 0,0724
   N = 6,2
   T = 16,2°
   B = 767 mm
   N = 10,11%

2. Kohlenwasserstoffbestimmung

C = 74,4%
H = 5,9%

Der gesuchte Harnstoff verlangt

N = 8,09%
C = 76,3%
H = 6,3%

Der Ditolylthioharnstoff verlangt

C 70,3%
H 6,2%
N 10,9%

Ich erhielt folgende Zahlen

N = 10,11%
C = 74,4%
H = 5,9%

Die Bildung des Ditolylthioharnstoffes lässt sich durch folgende Formel erklären:

$$2.\,CS\langle^{NHC_6H_4CH_3}_{N(CH_2C_6H_5)_2} = CS\langle^{NHC_6H_4CH_3}_{NHC_6H_4CH_3} + CS\langle^{N(CH_2C_6H_5)_2}_{N(CH_2C_6H_5)_2}$$

Es hätte also demnach sich in dem Gemisch noch Tetrabenzylthioharnstoff finden müssen, ich habe denselben nicht auffinden können, trotzdem kann ich mir die Reaction nur auf angedeutete Weise erklären.

Benzyldiparatolylthioharnstoff.

$$CS\langle^{NHC_6H_4CH_3\,p}_{N\langle^{CH_2C_6H_5}_{CH_2C_6H_5\,p}}$$

entsteht aus Benzylparatolylthiocarbaminsäurechlorid und *p*-Toluidin nach der Gleichung:

$$C_6H_4CH_3NH_2 + CSClN\langle^{C_6H_4CH_3}_{C_6H_5CH_5} =$$

$$CS\langle^{NHC_6H_4CH_3}_{N\langle^{CH_2C_6H_5}_{CH_2C_6H_5\,p}}$$

Aetherische Lösungen der genannten Reagentien werden auf dem Wasserbade erwärmt und wie bei dem vorigen Körper die chlorfreie Verbindung isolirt. Der feste Rückstand löst sich schwer in Alcohol und kommt dabei in farblosen Nadeln heraus. Der Körper ist unlöslich in Aether und Ligroin; ziemlich leicht in Benzol, leicht in Eisessig, schwer in Alcohol: er hat einen Schmelzpunkt von 150—151°. Die Ausbeute war sehr gering.

Analyse.

Angew. Substanz 0,1147

CO_2 = 0,3197

H_2O = 0,0640

Gefunden	**Berechnet**
C = 76,0%	C = 76,01%
H = 6,1%	H = 6,3%

Noch schwerer gelang mir die Darstellung des:

Tritolylthioharnstoff.

$CS\langle^{NHC_6H_4CH_3\,p}_{N(C_6H_4CH_3)_2\,p}$

Der auf analoge Weise dargestellte Körper erstarrt im rohen Zustande nur schwierig im Exsiccator und läst sich auch nicht gut umkrystallisiren. Nach häufigerem Waschen mit Benzol und umkrystallisiren aus Alcohol erhielt ich eine geringe Menge gelblicher Blättchen, die einen Schmelzpunkt 176—177° zeigten.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,1260

CO_2 = 0,3172

H_2O = 0,0684

Gefunden	**Berechnet**
C = 75,5%	C = 76,01%
H = 6,0%	H = 6,3%

Die Darstellung der analogen *o*-Tolylsulfoharnstoffe geht im Gegensatze zu *p*-Toluidin glatt und in befriedigender Ausbeute.

Orthotolyldibenzylthioharnstoff

$$CS\langle \begin{matrix} NHC_6H_4CH_3\,o \\ N(CH_2C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Die Darstellung des Körpers geschieht aus *o*-Toluidin 4,0 und 5,0 Dibenzylsulfoharnstoffchlorid in aetherischer Lösung. Ich will nur bemerken, dass der erhaltene ungereinigte Rohkörper erst einen Tag lang auf Thonplatten getrocknet werden muss, bevor derselbe crystallisirt werden konnte. Als Crystallisationsmittel eignet sich weder Alkohol noch Benzol. In schönen weissen seidenglänzenden Nadeln fiel der Körper aus verdünnter Benzollösung aus, welcher ich ungefähr die Hälfte vom Volumen Ligroin hinzugefügt habe. Schmelzpunkt 146—57°. Eine N-Bestimmung bestätigte meine Annahme, dass der gefundene Körper der gesuchte Thioharnstoff sei.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2558

N = 17,4 Ccm
T = 17° Cels.
B = 772 mm.

Gefunden	Berechnet
N = 8,05 %	N = 8,09 %

o. p. Ditolylbenzylthioharnstoff

$$CS\langle \begin{matrix} NHC_6H_4CH_3\,o \\ N\langle \begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{matrix} p. \end{matrix}$$

Seiner Darstellung ist wesentlich Neues nicht hinzuzufügen, sie geschieht in gleicher Weise wie bei dem Vorhergehenden; der Körper muss nur häufiger umkrystallisirt werden, bis er weiss wird. Die weissen Nadeln schmelzen bei 157°, sind unlöslich in Aether und Ligroin, schwer in kaltem, leichter in heissem Alcohol löslich.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2295

$CO_2 = 0,6398$

$H_2O = 0,1287$

Gefunden	Berechnet
C = 75,9 %	C = 76,01 %
H = 6,9 %	H = 6,3 %

o-Tolyldiparatolylthioharnstoff

$$CS\langle^{NHC_6H_4CH_3\ o}_{N(C_6H_4CH_3)_2\ p}.$$

Der auf gleiche Weise erhaltene Rohkörper ist nach dem Trocknen auf Thonplatten ziegelroth gefärbt, ich erhielt ihn endlich doch in blendend weissen Nadeln nach häufigerem Umkrystallisiren aus wenig Alcohol. Schmelzpunkt 156°

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2342

$CO_2 = 0.6537$

$H_2O = 0,1425$

Gefunden	Berechnet
C = 76,13 %	C = 76,01 %
H = 6,7 %	H = 6,3 %

Einwirkung von α und β Naphtylamin auf die 3 isomeren Thioharnstoffchloride.

Die beiden Naphthylamine wirken nicht so glatt wie die anderen Amine ein, es gelang mir nur in wenigen Fällen die gesuchten Sulfoharnstoffe zu erhalten; ausserdem waren die Ausbeuten so gering, dass ich das zur Reinigung nothwendige Umkrystallisiren nicht überall vornehmen konnte.

β-Naphtyldibenzylthioharnstoff.

Wie früher wurden aetherische Lösungen von Dibenzylthioharnstoffchlorid 5,0 und 4,0 β-Naphtylamin zusammengebracht. Der Aether wurde nach einstündigem Stehenlassen verdampft und der Rückstand, welcher nach Ent-

fernung des salzsauren Naphtylamins durch heisses Wasser dunkelbraun aussah, in Lösung gebracht. Derselbe war unlöslich in Alcohol, Benzol und Aether, fast ganz löslich in Eisessig Ich zog den Rückstand, ohne ihn in Eisessig zu lösen, mit Chloroform aus, es hinterblieb ein Rückstand, der sich in Eisessig löste. Aus Chloroform crystallisirten Nadeln, welche bei 191 –92° schmolzen.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,1430
N = 10,8 ccm.
T = 18,7 Cels.
B. 760,2 mm.

Gefunden	**Berechnet**
N = 7,7 %	N = 7,3 %

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_{10}H_7\\ \diagdown C(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Aus der Eisessiglösung schossen sehr schnell weisse Nadeln an, welche den Schmelzpunkt von 192—193° zeigten. Die Analyse zeigte, dass sie den symmetrischen β-Dinaphtylthioharnstoff vorstellen.

$$CS\begin{matrix}\diagup NHC_{10}H_7\\ \diagdown NHC_{10}H_7\end{matrix}$$

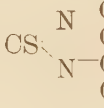
Analyse.

Angewandte Substanz 0,1412.
N = 11,6 ccm.
T = 15,7° Cels.
B = 760 mm.

Gefunden	**Berechnet**
N = 9,6 %	8,5 %

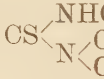
Der symmetrische β-Dinaphtylthioharnstoff ist bereits in der Literatur verzeichnet, er ist von *Cosiner* (Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft. Band 14. Seite 62) aus CS_2 und β-Naphtylamin dargestellt; genannter Autor giebt den Schmelzpunkt auf 193° an.

Bei der Einwirkung von α- und β-Naphtylamin auf Benzyltolyl- und Ditolylsulfoharnstoffchlorid ist es mir, mit einer Ausnahme, trotz wiederholt angestellter Versuche, nicht gelungen, einheitliche Körper zu erhalten. Ich habe die zu reagirenden Substanzen theilweise in aetherischer Lösung, theilweise in Benzollösung digerirt und habe fast nie die verlangten Verbindungen erhalten. Auffällig war es mir, dass ich bei den Analysen stets zu viel Kohlenstoff erhalten habe. Dieser Umstand deutet darauf, dass der gesuchte Harnstoff vermischt war mit den tetrasubstituirten Harnstoffen. So verlangt z. B. Dibenzylditolylsulfoharnstoff



$C = 79{,}8\,\%$ $H = 6{,}4\,\%$

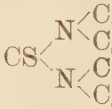
und der Naphtylbenzyltolylsulfoharnstoff



$C = 78{,}5\,\%$ $H = 5{,}7\,\%$

In einem Falle ist es mir gelungen einen reinen Körper zu erhalten, nämlich den:

Dibenzylditolylsulfoharnstoff.



Es wurden 5,0 Benzyltolylsulfoharnstoffchlorid mit 4,0 α-Naphtylamin in der 10fachen Menge Benzol gelöst und auf dem Wasserbade eingedampft; es hinterblieb eine schmierige Masse, welche ich mit Ligroin, zur Entfernung etwa nicht angegriffenen Sulfoharnstoffchlorides, kochte. Dem Rückstande wurde, durch angesäuertes Wasser, das salzsaure Naphtyl entzogen und derselbe darauf nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Aus der Benzollösung fielen durch Ligroin-

zusatz, weisse matte Crystalle aus, welche noch einmal umcrystallisirt wurden und einen Schmelzpunkt von 133—37° zeigten.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,3042

$CO_2 = 0{,}8906$

$H_2O = 0{,}1886$

Gefunden	Berechnet
C – 79,8 %	C = 79,8
H = 6,8 %	H = 6,4

Die Versuche mit Ditolylthioharnstoffchlorid und α und β Naphtylamin machte ich verschiedene Male, theils in ätherischer Lösung, theils in Benzollösung; sowohl mit als auch ohne Wärmeanwendung, doch erhielt ich braune schmierige chlorhaltige Massen, welche zu keinem Resultate führten.

Einwirken von secundären Basen auf die drei isomeren Thioharnstoffchloride.

Die secundären Basen vereinigen sich direkt zu tetrasubstituirten Sulfoharnstoffen mit Harnstoffchloriden. Ich wandte Dibenzylamin und Piperidin an.

Tetrabenzylsulfoharnstoff.

$$CS\langle^{N(CH_2C_6H_5)_2}_{N(CH_2C_6H_5)_2}$$

Dibenzylamin reagirte nicht so glatt auf das Dibenzylsulfoharnstoffchlorid ein, wie es die Umsetzungsgleichung vermuthen lässt.

$$CS\langle^{Cl}_{N(CH_2C_6H_5)_2} + 2\,NH(CH_2C_6H_5)_2$$

$$= CS\langle^{NCH_2C_6H_5)_2}_{N(CH_2C_6H_5)_2} + NHCH_2C_6H_5 \,.\, HCl.$$

Beim Erhitzen in ätherischer oder Benzollösung auf dem Wasserbade konnte ich nicht ganz chlorfreie Körper erhalten. Erst Zusatz von Zinkstaub führte die gewünschte Reaktion zu Ende. Ich erwärmte 5,0 Sulfoharnstoffchlorid

mit 4,0 Dibenzylamin und 2 bis 3,0 Zinkstaub in Benzollösung auf dem Wasserbade zwei bis drei Stunden lang. Den syrupartigen Rückstand kochte ich mit heissem Wasser aus, und filtrirte durch ein trocknes Filter. Es setzte sich auf dem Filter ein Oel fest, welches in Alcohol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde. Aus der grüngefärbten, filtrirten Flüssigkeit schieden sich grauweisse Crystalle ab, welche noch mehrere Male umcrystallisirt wurden und einen Schmelzpunkt von 141—42° zeigten.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2343

$CO_2 = 0,6842$

$H_2O = 0,1352$

Gefunden	**Berechnet**
C = 79,6 %	C = 79,8 %
H = 6,4 %	H = 6,4 %

Tribenzylparatolylsulfoharnstoff.

Denselben habe ich aus Dibenzylamin und Benzylparatolylthioharnstoffchlorid auf analoge Weise dargestellt wie den Vorigen. Die Reinigung des Körpers machte mir ebenfalls Schwierigkeiten. Am Besten bekam ich denselben crystallinisch, durch Lösung in absoluten Alcohol, woraus er zweimal umcrystallisirt wurde und einen Schmelzpunkt von 130—133° hatte. Der Körper ist unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Alcohol

Analyse.

Angewandte Substanz 0,3345

$CO_2 = 0,9754$

$H\ O = 0,1850$

Gefunden	**Berechnet**
C = 79,5	C = 79,8
H 6,14	H = 6,4

Dibenzylditolylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} N(CH_2C_6H_5)_2 \\ N(C_6H_4CH_3)_2\ p. \end{cases}$$

Ditolylthioharnstoffchlorid reagirte noch schwerer mit Dibenzylamin. Ich erwärmte eine Benzollösung der beiden Reagentien mit Zinkstaub am Rückflusskühler fünf Stunden lang und verdampfte schliesslich das Benzol Der ölige Rückstand mit heissem Wasser gekocht und mit Ligroin gewaschen, konnte durch absoluten Alcohol crystallinisch gemacht werden, ich erhielt aus dem absoluten Alcohol Crystalle des Körpers in gelben Nadeln. Schmelzpunkt war bei 173—174°.

Der Körper ist löslich in Benzol und Alcohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Ligroin.

Analyse.

Angewandte Substanz 0,2230

$CO_2 = 0{,}6509$

$H_2O = 0{,}1337$

Gefunden	**Berechnet**
C = 79,6 %	C = 79,8 %
H = 6,6 %	H = 6,4 %

Einwirkung von Piperidin auf die drei isomeren Sulfoharnstoffchloride.

Piperidylbenzylsulfoharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NC_5H_{10}\\N(CH_2C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Wenn ich Piperidin und Dibenzylsulfoharnstoff in Lösungsmitteln wie Benzol und Aether zusammen erhitzte, so bekam ich stets schmierige Reactionsprodukte, welche sich auf keine Weise reinigen liessen. Ich verfuhr daher folgendermassen: 2 Aequivalent Piperidin 4,0 wurden mit 1 Aequivalen 5,0 Dibenzylsulfoharnstoffchlorid direkt auf dem Wasserbade zusammen erwärmt, wobei plötzlich unter Zischen eine Erstarrung der ganzen Masse erfolgte, der Geruch nach Piperidin war auch verschwunden. Das ganze Reactionsprodukt wurde mit Benzol behandelt und die filtrirte Benzollösung verdunstet, wobei eine bräunlich halbfeste Masse

zurückblieb. Nachdem ich dieselbe einige Stunden im Vacuumexsiccator hatte stehen lassen, war sie fest geworden. Der feste Körper löste sich in Alkohol und kam in sternförmigen Nadeln heraus: dieiselben hatten einen Schmelzpunkt von 124—128 °.

Analyse.

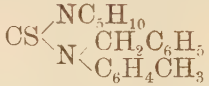
Angewandte Substanz 0,1855

$CO_2 = 0{,}5024$

$H_2O = 0{,}1255$

Gefunden	Berechnet
C = 73,8 %	C = 74,07 %
H = 7,5 %	H = 7,4 %

Piperidylbenzyltolylthioharnstoff.



Dasselbe ist ebenso dargestellt worden, wie der vorige Körper, ich bespreche daher die Einzelheiten nicht weiter. Er crystallisirt aus Alcohol in langen glasglänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 95—98°.

Analyse.

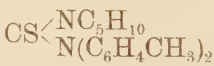
Angewandte Substanz 0,2130.

$CO_2 = 0{,}5850$

$H_2O = 0{,}1360$

Gefunden	Berechnet
C = 74,4	C = 74,07 %
H = 7,09	H = 7,4 %

Piperidylditolylsulfoharnstoff.



Ebenso dargestellt wie die vorigen Körper. Zu bemerken ist nur, dass die Reaction heftiger wie bei den beiden vorigen Körpern vor sich ging: nur dass die Ausbeute besser war. Der Körper crystallisirt in weisslich-grauen Nadeln. Schmelzpunkt 154—157°.

Angewandte Substanz 0,1597.

$CO_2 = 0{,}4336.$

$H_2O = 0{,}1040$

Gefunden	**Berechnet**
C = 74,01 %	C = 74,07 %
H = 7,2 %	H = 7,4 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzylsulfoharnstoffchlorid.

In der Hoffnung, durch Wechselwirkung mit Phenylhydrazin aus den drei isomeren Sulfoharnstoffchloriden Hydrazinsulfoharnstoffe, resp. Biurete zu erhalten, erwärmte ich 2 Aeq. Phenylhydrazin mit 1 Aeq. des Sulfoharnstoffchlorids unter den verschiedensten Bedingungen, auf dem Wasserbade sowohl in aetherischer als auch in Benzollösung. Es ist mir unter keinen Umständen gelungen, reine Körper zu erhalten; die Reactionsgemische waren oelartige, schmutzigbraun gefärbte Körper, welche auf keine Weise fest werden wollten und allmählig eine dunkelgrüne Farbe annahmen; unzersetzt destilliren liessen sich die Flüssigkeiten auch nicht. Obwohl es doch anzunehmen war, dass die zu erwartenden Verbindungen feste Körper seien, machte ich von einem der Oele (dasjenige, welches ich von Phenylhydrazin auf Dibenzylsulfoharnstoffchlorid erhalten hatte) eine Stickstoffbestimmung. Die Analyse gab zu niedrige Zahlen als der Phenylhydrazinthioharnstoff verlangt. Ich musste es schliesslich aufgeben, diesen interessanten Körper weiter zu verfolgen.

Einwirkung von Natriumalcoholat auf Benzyltolylthioharnstoffchlorid.

Das gesuchte Thiourethan

$$CS\begin{cases} OC_2H_5 \\ N\begin{cases} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{cases} \end{cases}$$

habe ich bei der Einwirkung von Natriumalcoholat auf Benzyltolylsulfoharnstoffchlorid nicht erhalten.

Die Analyse weist aber auf das entsprechende Oxyd hin:

$$\begin{array}{l} CS\begin{array}{l} N\begin{array}{l} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{array} \\ \quad\;\; \rangle O \end{array} \\ CS\begin{array}{l} N\begin{array}{l} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{array} \end{array} \end{array}$$

0,5 in Scheiben geschnittenes Natrium löste ich in möglichst wenig Alcohol absolutus auf und fügte diese Lösung zu einer ätherischen Auflösung von 5,0 Benzyltolylthioharnstoffchlorid, es entstand nach eintägigem Stehen ein brauner Niederschlag, welcher Kochsalz enthielt. Ich filtrirte davon ab und verdampfte das Filtrat auf dem Wasserbade. Der schleimige Rückstand wurde mit wenig Aether gewaschen und in wenig Alcohol gelöst. Nach längerem Stehen schieden sich prachtvolle rhombische Blättchen aus, die allerdings braun gefärbt waren und durch häufigeres Umcrystallisiren nur wenig entfärbt wurden. Schmelzpunkt 55—56°.

Den Process kann man sich nach folgender Gleichung erklären:

$$2\,CS\begin{array}{l} Cl \\ N\begin{array}{l} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{array} \end{array} + 2\,NaOC_2H_5$$

$$= 2\,NaCl + (C_2H_5)_2O + \begin{array}{l} CS\begin{array}{l} N\begin{array}{l} C_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{array} \\ \quad\;\; \rangle O \end{array} \\ CS\begin{array}{l} N_6H_4CH_3 \\ CH_2C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

Analyse.

Angewandte Substanz 0,1752.

N = 9,3 ccm

T = 17° Cels.

B = 757,5 mm

Gefunden	**Berechnet**
N = 6,16	N = 5,64

Einwirkung von metallischem Natrium auf Dibenzylthioharnstoffchlorid.

Zum Schluss meiner Arbeit glaubte ich, ähnlich wie man nach der Methode von Fittig durch Einwirkung von 2 Mol. Jodäthyl auf Na:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & J \\ & +Na \\ C_2H_5 & J \quad Na \end{matrix} \text{ durch}$$

Abspaltung der Halogene das verdoppelte Aethyl oder Butan erhält, durch Einwirkung von Na auf die Dibenzylsulfoharnstoffchloride eine Verdoppelung der Reste $CSN(CH_2C_6H_5)_2$ bewerkstelligen zu können.

$$\begin{matrix} CS\langle & N(CH_2C_6H_5)_2 \\ & Cl \qquad\qquad Na \\ & \qquad\qquad + \\ CS\langle & Cl \qquad\qquad Na \\ & N(CH_2C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Es hätte sich ein Derivat der Disulfooxalsäure bilden müssen, das Tetrabenzyldisulfooxamid:

$$\begin{matrix} CSN(CH_2C_6H_5)_2 \\ | \\ CSN(CH_2C_6H_5)_2 \end{matrix}$$

Ich bemerke zuvor, dass mir die Darstellung eines solchen Körpers nicht geglückt ist. Ich führte die Reaction folgendermassen aus. 5,0 Dibenzylsulfoharnstoffchlorid löste ich in 100,0 wasserfreien über Na destillirten Aether und fügte circa 0,5 Gramm in ganz feinen Scheibchen geschnittenes metallisches Natrium hinzu, es trat zuerst, trotz Erwärmen auf dem Wasserbade, keine Reaction ein.

Schliesslich entstand eine körnig crystallinische Ausscheidung, welche nach 36 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade, am Rückflusskühler, nicht mehr zunahm. Die aeth. Lösung hatte sich dabei etwas dunkler gefärbt. Ich filtrirte von dem weissen abgeschiedenen Körper ab und verdampfte die aeth. Lösung zur Trockne. Der Rückstand

erwies sich noch chlorhaltig; ich erwärmte daher die Masse mit heissem Ligroin, um etwa nicht in Reaction gegangenes Harnstoffchlorid zu entfernen. Es löste sich nicht alles in Ligroin auf, sondern es hinterblieb ein zäher, harzartiger Körper, der sich in Alcohol und Benzol löste, welchen ich jedoch in keiner Weise in crystallinischem Zustande erhalten konnte. Ich glaube auch nicht das gesuchte Oxamid gehabt zu haben, denn der bei der Reaction in aetherischer Lösung ausgeschiedene weisse Körper, der in Wasser vollständig löslich war, bestand aus Kochsalz und war ausserdem schwefelhaltig; wie ich durch folgenden Versuch nachgewiesen hatte. Ich erwärmte eine kleine Menge des Körpers mit rauchender Salpetersäure im Reagirrohre, um den Schwefel zu oxydiren und erhielt mit Chlorbarium einen deutlichen Niederschlag von Bariumsulfat. Es war also bei dieser Reaction auch Schwefel aus dem Sulfoharnstoffchlorid ausgetreten. Die gleichen Erscheinungen beobachtete ich bei meinen beiden anderen Thioharnstoffchloriden.

Vorliegende Arbeit ist vom August 1890 bis Juni 1891 in dem Dr. Kühn'schen Laboratorium zu Berlin ausgeführt worden.

Herrn Dr. Kühn der mir Rath und Unterstützung hierbei zu Theil werden liess: danke ich an dieser Stelle verbindlichst.